

**COMPOUND FOR ANTI-IRREGULAR-REFLECTION FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME**

**Patent number:** JP2001194799  
**Publication date:** 2001-07-19  
**Inventor:** HONG SUNG EUN; JUNG MIN-HO; BAIK KI HO  
**Applicant:** HYUNDAI ELECTRONICS IND  
**Classification:**  
- **International:** C08F220/30; C08F220/00; (IPC1-7): G03F7/11; C08F220/10;  
C09D5/00; C09D133/04; C09D163/00; H01L21/027  
- **European:** C08F220/30  
**Application number:** JP20000389763 20001222  
**Priority number(s):** KR19990061342 19991223

**Also published as:**

US6395397 (B2)  
US2002009595 (A1)  
GB2357512 (A)  
FR2802934 (A1)  
CN1194022C (C)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2001194799**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a compound for an anti-irregular-reflection film usable in the formation of an ultrafine pattern of 1G, 4G DRAM and capable of enhancing product yield and a method for producing the compound. **SOLUTION:** The compound is designed in such a way that a phenyl group having high absorbance is contained so that the compound can absorb light of 193 nm wavelength when used for an antireflection film. In order to impart formability, airtightness and dissolution resistance to an organic antireflection film, a mechanism for crosslinking by the ring opening reaction of an epoxy structure in hard baking after coating is introduced. Since the resin of this invention for the antireflection film is excellent in solubility to any hydrocarbon solvent and has such dissolution resistance that it is not dissolved in any solvent after hard baking, any problem is not caused in coating with a photosensitive film and under-cutting and footing are not caused in pattern formation.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-194799  
(P2001-194799A)

(43)公開日 平成13年7月19日(2001.7.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 03 F 7/11	5 0 3	G 03 F 7/11	5 0 3
C 08 F 220/10		C 08 F 220/10	
C 09 D 5/00		C 09 D 5/00	Z
133/04		133/04	
163/00		163/00	

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-389763(P2000-389763)
(22)出願日	平成12年12月22日(2000.12.22)
(31)優先権主張番号	1999-61342
(32)優先日	平成11年12月23日(1999.12.23)
(33)優先権主張国	韓国(KR)

(71)出願人	599000038 ヒュンundai エレクトロニクス インダストリーズ カンパニー リミテッド 大韓民国 ギュンギドー イーチョンシ ブバルエウプ アミリ サン 136-1
(72)発明者	スン エウン ホン 大韓民国 ギュンギ ド セオナム シ ブンダン グ イマエ ドン 124 ハン シン アパートメント 205-601
(74)代理人	100075258 弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 亂反射防止膜用化合物とその製造方法

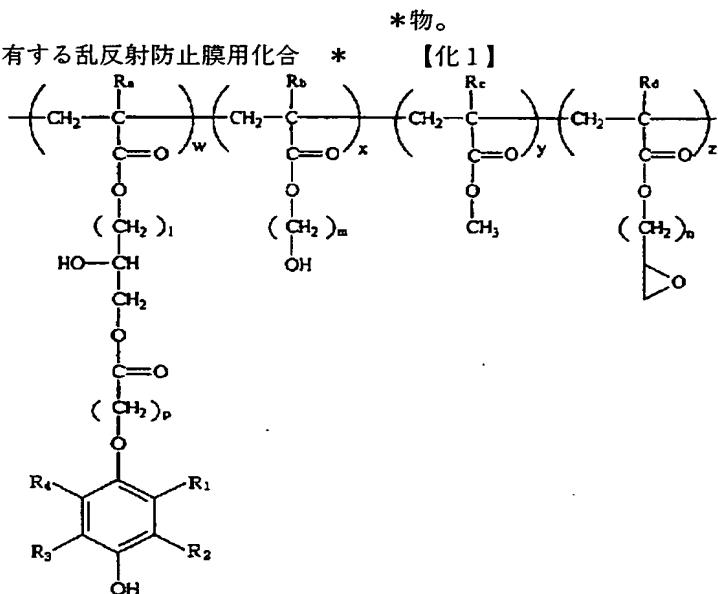
(57)【要約】

【課題】 1G、4G DRAMの超微細パターンの形成時に使用でき、製品の収率を増大させることができる乱反射防止膜用化合物とその製造方法を提供する。

【解決手段】 反射防止膜に使用される場合、波長193nmの光を吸収できるように、化合物が吸光度の高いフェニル基を含有するように設計し、また、有機反射防止膜に成形性、気密性、耐溶解性などを付与するため、コーティング後、ハードベイク時に、エポキシ構造の開環反応で架橋させるメカニズムを導入した。本発明の反射防止膜用樹脂は、ハイドロカーボン系の全ての溶媒に対して溶解性が優れ、しかも、ハードベイク後にはどんな溶媒にも溶解されない耐溶解性を有しているので、感光膜の塗布時、何らの問題も発生せず、また、パターン形成時、アンダーカッティング及びフッティングが発生しない。

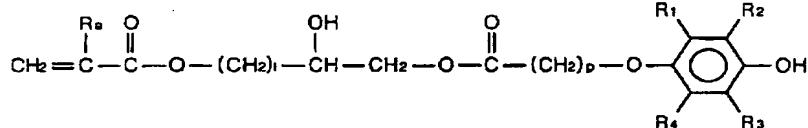
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造を有する乱反射防止膜用化合物\*



ここで、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 及び $R_d$ はそれぞれ水素又はメチル基を、 $R_1$ ないし $R_4$ はそれぞれ水素、又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキルであるか、アルコキシアルキルを、また、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ0.1～0.9のモル分率を、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ はそれぞれ1～3の整数を示す。

【請求項2】  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 及び $R_d$ はそれぞれメチル基であり、 $l$ 、 $n$ 、 $p$ はそれぞれ1、 $m$ は2であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ水素、 $w$ ： $x$ ： $y$ ： $z$ は0.3：0.25：0.1：0.3であることを特徴と※

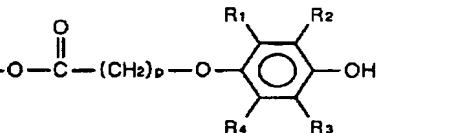


ここで、 $R_a$ は水素又はメチル基を、 $R_1$ ないし $R_4$ はそれぞれ水素、又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキルであるか、アルコキシアルキルを、 $p$ は1～3の整数をそれぞれ示す。

※する請求項1記載のポリ[4-(4-ヒドロキシフェノキシ)アセトキシソプロパノールメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート]。

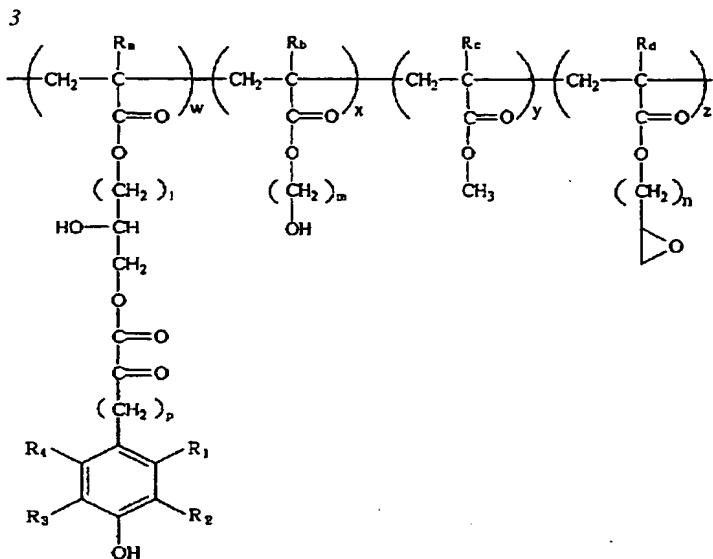
【請求項3】 下記構造を有する単量体、ヒドロキシアルキルアクリラート系単量体、アルキルアクリラート系単量体及びグリシジルアクリラート系単量体を溶媒中で開始剤とともに重合反応させて請求項1または請求項2記載の化合物を製造する方法。

## 【化2】



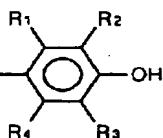
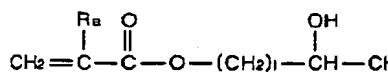
【請求項4】 下記構造を有する乱反射防止膜用化合物。

## 【化3】

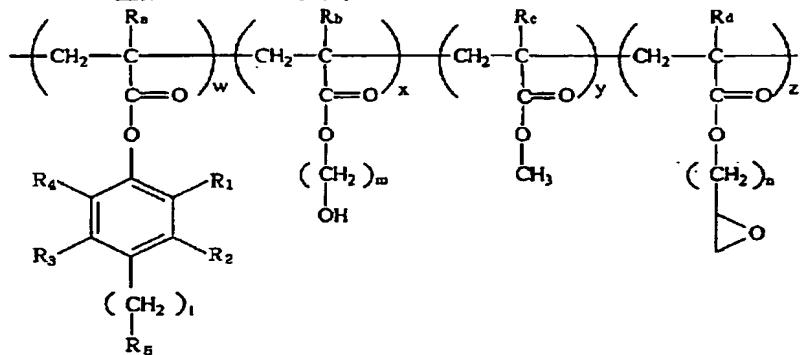


ここで、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 及び $R_d$ はそれぞれ水素又はメチル基を、 $R_1$ ないし $R_4$ はそれぞれ水素、又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキルであるか、アルコキシアルキルを、また、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ0、1～0、9のモル分率を、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ はそれぞれ1～3の整数を示す。

【請求項5】  $R_a$ 、 $R_c$ 及び $R_d$ はそれぞれメチル基であり、 $R_b$ は水素であり、 $l$ 、 $n$ 、 $p$ はそれぞれ1、 $m$ は2であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ水素、  
 $w : x : y : z$ は0.3:0.25:0.1:0.3で\*



ここで、 $R_a$ は水素又はメチル基を、 $R_1$ ないし $R_4$ はそれぞれ水素、又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキルであるか、アルコキシアルキルを、 $p$ は1～3の整数をそれぞれ示す。※



ここで、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 及び $R_d$ はそれぞれ水素又はメチル基を、 $R_1$ ないし $R_4$ はそれぞれ水素、又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキルであるか、アルコキシアルキルを、 $R_5$ は-

\*あることを特徴とする請求項4記載のポリ[4-(4-ヒドロキシフェニル)ビルビンシイソプロパノールメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート]。

20 【請求項6】 下記構造を有する単量体、ヒドロキシアルキルアクリラート系単量体、アルキルアクリラート系単量体及びグリシジルアクリラート系単量体を溶媒中で開始剤とともに重合反応させて請求項4または請求項5記載の化合物を製造する方法。

#### 【化4】

※【請求項7】 下記構造を有する乱反射防止膜用化合物。

#### 【化5】

$H$ 、 $-OH$ 、 $-COCH_3$ 又は炭素数1～4の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキル、シクロアルキルであるか、アルコキシアルキル、シクロアルコキシアルキルを、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ0。

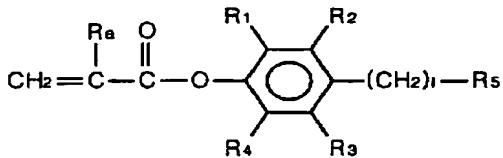
1～0.9のモル分率を、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ はそれぞれ1～3の整数を示す。

【請求項8】  $R_a$ 、 $R_c$ 及び $R_d$ はそれぞれメチル基であり、 $R_b$ は水素であり、 $l$ は2、 $m$ は3、 $n$ は1であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ水素、 $R_5$ は $-COCH_3$ 、 $w:x:y:z$ は0.3:0.25:0.1:0.3であることを特徴とする請求項7記載のポリ[ビニール4-(2-ブタノン)ベンゾエートヒドロキシプロピルアクリラート-メチルメタクリレート-グリジルメタクリレート]。

【請求項9】  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 及び $R_d$ はそれぞれメチル基であり、 $l$ は1、 $m$ は3、 $n$ は1であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はそれぞれ水素、 $R_4$ は $-COCH_3$ 、 $R_5$ は $-COCH_3$ 、 $w:x:y:z$ は0.3:0.23:0.1:0.3であることを特徴とする請求項7記載のポリ[ビニール4-(3-メトキシ)ベンゾエートアセトンヒドロキシプロピルメタクリレート-メチルメタクリレート-グリジルメタクリレート]。

【請求項10】 下記構造を有する単量体、ヒドロキシアルキルアクリラート系単量体、アルキルアクリラート系単量体及びグリジルアクリラート系単量体を溶媒中で開始剤とともに重合反応させて請求項7から請求項9のいずれか1項記載の化合物を製造する方法。

#### 【化6】



ここで、 $R_a$ は水素又はメチル基を、 $R_1$ ないし $R_4$ はそれぞれ水素、又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキルであるか、アルコキシアルキルを、 $R_5$ は $-H$ 、 $-OH$ 、 $-COCH_3$ 又は炭素数1～4の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキル、シクロアルキルであるか、アルコキシアルキル、シクロアルコキシアルキルを、 $l$ は1～3の整数をそれぞれ示す。

【請求項11】 前記開始剤としては、2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アセチルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド及びt-ブチルパーオキサイドからなるグループから選択されたものを使用することを特徴とする請求項3、6及び10のいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 前記溶媒としては、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、メチルエチルケトン及びジオキサンからなるグループから選択されたものを使用することを特徴とする請求項3、6及び10のいずれか1項記載の方法。

【請求項13】 前記重合反応は50℃～80℃の温度

で行われることを特徴とする請求項3、6及び10のいずれか1項記載の方法。

【請求項14】 各单量体のモル比はそれぞれ0.1～0.9であることを特徴とする請求項3、6及び10のいずれか1項記載の方法。

【請求項15】 請求項1、2、4、5、7、8、及び9のいずれか1項記載の化合物を有機溶媒に溶解させた溶液をウェーハに塗布し、ハードベイクする段階を含んでなることを特徴とする反射防止膜の形成方法。

10 【請求項16】 前記有機溶媒としては、エチル3-エトキシプロピオネート、メチル3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサン、プロピレンジリコールメチルエーテルアセテートからなるグループから選択されたものを使用することを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項17】 前記有機溶媒の量は、請求項1、2、4、5、7、8、及び9のいずれか1項記載の化合物の量の200～5000重量%であることを特徴とする請求項15記載の方法。

20 【請求項18】 前記ハードベイクは100～300℃の温度で10～1000秒間行なうことを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項19】 請求項1、2、4、5、7、8、及び9のいずれか1項記載の化合物の一つを含んでなることを特徴とする半導体素子の製造工程に使用される反射防止膜用組成物。

【請求項20】 請求項19の反射防止膜用組成物を含有した反射防止膜を含んでなることを特徴とする半導体素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子の製造工程において、乱反射防止膜として使用できる重合体とその製造方法に関するもので、より詳しくは、半導体素子の製造工程中、193nm ArFレーザーを用いるリソグラフィー用フォトレジストを使用する超微細パターン形成工程において、下部膜層の反射を防止し、ArF光及びフォトレジスト自体の厚さ変化による定在波を除去し得る反射防止用有機物質に関するもので、1G、4G DRAMの超微細パターンの形成時に使用できる有機乱反射防止重合体及びその製造方法に関するものである。

40 また、本発明はこのような有機乱反射防止重合体を含有する乱反射防止組成物、これを用いた反射防止膜及びその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】半導体製造工程における超微細パターン形成工程においては、ウェーハ上の下部膜層の光学的性質及び感光膜の厚さの変動による定在波(standing wave)、反射ノッチング(reflective notching)と下部膜からの回折光及び反射光によるCD(Critical Dimension)の変動が不可避に起こる。したがって、露光源とし

て使用する光の波長帯で光吸収が良好な有機物質膜層を導入して、下部膜層での反射を防ぐようにしようという提案があり、この膜が反射防止膜である。

【0003】このような反射防止膜は、使用される物質の種類によって大きくは無機系反射防止膜と有機系反射防止膜に区分される。また、反射防止メカニズムによって吸収系反射防止膜と干渉系反射防止膜に分けられる。波長365nmのI線(I-line)を用いる微細パターン形成工程では主として無機系反射防止膜が使用されており、吸収系反射防止膜としては主としてTiN及び非晶形カーボン(Amorphous C)が、干渉系反射防止膜としては主としてSiONが使用されている。

【0004】KrF光を用いる超微細パターン形成工程では、主として無機系反射防止膜であるSiONが使用されてきたが、最近、反射防止膜に有機系化合物も使用されるようになってきた。例えば、ArF光を用いる超微細パターンの形成においても、有機反射防止膜を使用することが有効であることが認識してきた。現在までに得られた知見からすると、有機反射防止膜には次のような基本条件が備えられていることが望ましい。

【0005】(1) 工程の適用時、フォトレジストが溶媒により溶解されて剥ける現象があつてはならない。このためには、成形膜が架橋構造をなし得るように設計されなければならない、この際に、副産物として化学物質が発生してはならない。

【0006】(2) 反射防止膜からの酸又はアミンなどの化学物質の出入があつてはならない。仮に、反射防止膜から酸が移行(migration)すると、パターンの下部にアンダーカッティング(undercutting)が発生し、アミンなどの塩基が移行しながらフッティング(footing)現象を誘発する傾向があるためである。

【0007】(3) 反射防止膜は上部の感光膜に比べて相対的に速いエッチング速度を有しなければならないが、このことは、エッチング時、感光膜をマスクとして円滑なエッチング工程を行えるようにするためにある。

【0008】(4) したがって、反射防止膜はできるだけ薄い厚さで十分に反射防止膜としての機能を發揮できなければならない。

【0009】一方、ArF光を使用する超微細パターン形成工程においては、満足し得る反射防止膜が開発されていないのが実情である。無機系反射防止膜の場合には、光源である193nmでの干渉現象を制御できる物質が未だ発表されておらず、最近、有機系反射防止膜を使用しようとする努力が続いている。

【0010】したがって、全ての感光膜においては、露

光時に発生する定在波を防止し、下部層からの後面回折及び反射光の影響を除去するため、特定波長に対する吸収度が高い有機乱反射防止物質の使用が必須であり、このような物質の開発が急を要する課題となっている。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、前記反射防止膜として備えるべき条件を全て満足するとともに、半導体素子の製造工程中、193nm ArF光を用いる超微細パターン形成工程において、反射防止膜として使用し得る新規の有機化合物とその製造方法を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、このような乱反射防止膜用化合物を含有する乱反射防止組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の更に他の目的は、このような乱反射防止組成物を使用して形成された乱反射防止膜及びその形成方法を提供することにある。

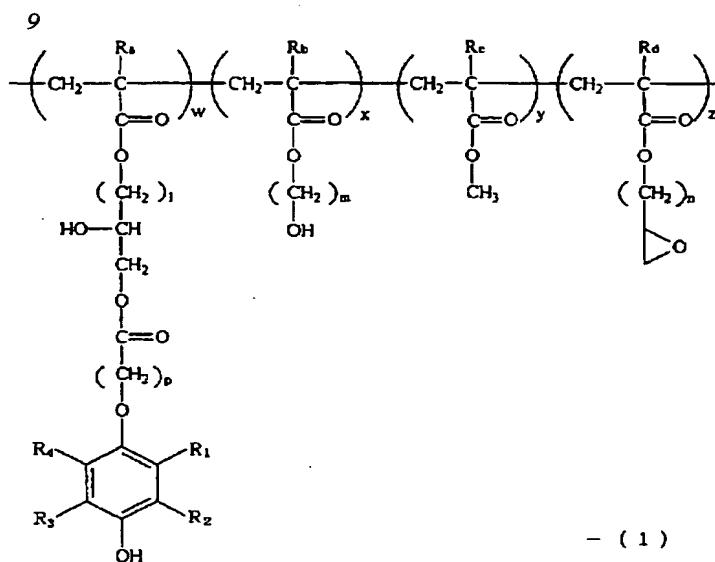
#### 【0014】

【課題を解決するための手段】すべての感光膜においては、露光時に発生する定在波及び反射ノッティングと下部膜からの後面回折及び反射による光の干渉を除去するための乱反射防止物質の使用が必須であり、乱反射防止物質は必ず特定波長に対する吸収度が高い場合にだけ反射防止膜として使用できる。本発明では、波長193nmの光を吸収できるように、重合体に吸光度の高いフェニル基を含有するように設計し、また、有機反射防止膜に成形性、気密性、耐溶解性などを付与するため、コーティング後、ハードベイク時に架橋反応が起こるように、樹脂内のエポキシ構造の開環反応で架橋させるメカニズムを導入した。特に、本発明の反射防止膜樹脂は、ハイドロカーボン系の全ての溶媒に対して溶解性が優秀であり、しかもハードベイク後にはどんな溶媒にも溶解されない耐溶解性を有している。したがって、感光膜の塗布時、何らの問題も発生しないだけでなく、パターン形成時、アンダーカッティング及びフッティングが発生せず、特に架橋鎖の結合がC-O結合からなっていることにより、エッチング時、ArF感光膜に比べて優れたエッチング速度を有するので、エッチング選択比が著しく向上された。

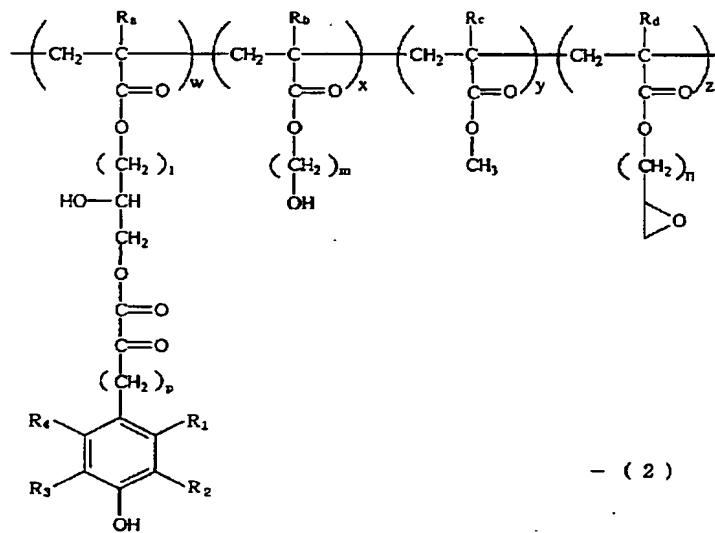
【0015】本発明の有機反射防止膜として用いられる樹脂の基本式は下記の化学式(1)、化学式(2)及び化学式(3)となっている。

#### 【0016】

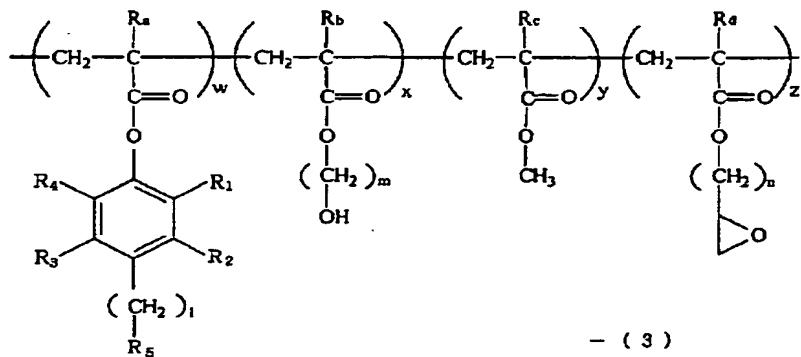
#### 【化7】



【化8】



【化9】

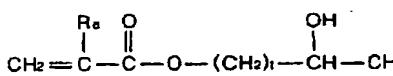


前記式において、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 及び $R_d$ はそれぞれ水素又はメチル基を、 $R_1$ ないし $R_4$ はそれぞれ水素、又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキルであるか、アルコキシアルキルを、 $R_5$ は $-H$ 、 $-OH$ 、 $-COCH_3$ 又は炭素数1～4の置

換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキル、シクロアルキルであるか、アルコキシアルキル、シクロアルコキシアルキルを、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ0.1～0.9のモル分率を、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ はそれぞれ1～3の整数を示す。

【0017】本発明による前記化学式(1)の重合体は、下記の化学式(4)の構造を有する4-(4-ヒドロキシフェノキシ)アセトキシアルコールアクリル系単量体、ヒドロキシアルキルアクリラート系単量体、アルキルアクリラート系単量体及びグリシジルアクリラート系単量体を溶媒中で開始剤とともに重合反応させることで製造することができ、この際に、各単量体は0.1～0.9のモル分率を有する。

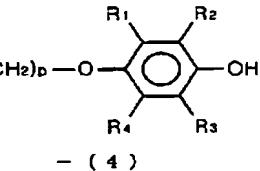
【0018】また、前記化学式(2)の重合体は、下記の化学式(5)の構造を有する4-(4-ヒドロキシフェニル)ピルビンアルコールアクリラート系単量体、ヒドロキシアルキルアクリラート系単量体、アルキルアクリラート系単量体及びグリシジルアクリラート系単量体\*



\*開始剤とともに溶媒中で重合反応させることで製造することができ、この際に、各単量体は0.1～0.9モル分率を有する。

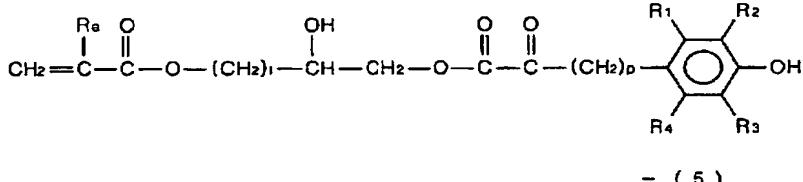
【0019】

【化10】

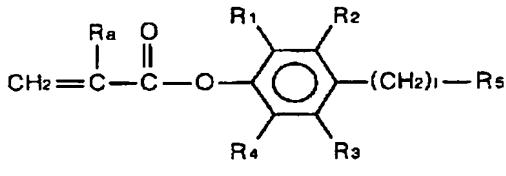


【化11】

20



【化12】



前記化学式(4)ないし(6)において、R<sub>a</sub>は水素又はメチル基を、R<sub>1</sub>ないしR<sub>4</sub>はそれぞれ水素、又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキルであるか、アルコキシアルキルを、R<sub>5</sub>は-H、-OH、-COCH<sub>3</sub>又は炭素数1～4の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキル、シクロアルキルであるか、アルコキシアルキル、シクロアルコキシアルキルを、l、pは1～3の整数をそれぞれ示す。

【0021】本発明による前記化学式1、2及び3の重合体を製造するために使用する開始剤としては、一般的なラジカル開始剤を使用することができ、好ましくは、2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アセチルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、t-ブチルパーオキサイドからなるグループから選択されたものを使用することができ、また、重合体反応時の溶媒としては、一般的な有機溶媒を使用することができ、好

ましくは、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、メチルエチルケトン又はジオキサンからなるグループから選択されたものを使用することができる。

【0022】本発明による前記化学式(1)、(2)及び(3)の重合体の製造方法において、重合反応の温度は50～80℃にすることが好ましい。

【0023】また、本発明は前記化学式(1)、(2)又は(3)の重合体を有機溶媒に溶解させて反射防止膜用組成物を製造する方法を提供する。この際に、有機溶媒としては、通常の有機溶媒を使用することができ、好ましくは、エチル3-エトキシプロピオネート、メチル3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサン、プロピレンジリコールメチルエーテルアセテートなどを使用することができる。ここで、溶媒の量は200～500重量%にすることが好ましい。

【0024】また、本発明は、前記化学式(1)、(2)、(3)のいずれか一つの化合物を有機溶媒に溶

解させた溶液をウェーハに塗布し、ハードベイクする段階を含んでなる反射防止膜の形成方法を提供する。このときに使用される有機溶媒としては、通常の有機溶媒を使用することができ、特に、エチル3-エトキシプロピオネート、メチル3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなるグループから選択されたものを使用することが好ましく、有機溶媒の量は使用された反射防止膜樹脂の200～5000重量%にすることが好ましい。

【0025】また、ハードベイクは100～300℃の温度で10～1000秒間行なうことが好ましく、ハードベイクにより反射防止膜樹脂を架橋させて成膜する。

【0026】また、前記方法により製造された化学式(1)、(2)又は(3)の重合体は、193nmArF及び157nmF<sub>2</sub>レーザーを使用する超微細パターン形成工程の有機反射防止膜としても優れた性能を表すことが確認された。

【0027】また、本発明は前記化学式(1)ないし(3)の構造を有する化合物のいずれか一つを含んでなることを特徴とする反射防止膜用組成物を提供し、前記反射防止膜用組成物を用いて製造した反射防止膜を含む半導体素子を提供する。

## \* 【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。しかし、下記の実施例は、本発明の権利範囲を限定するものではなく、ただ例示するためのものである。

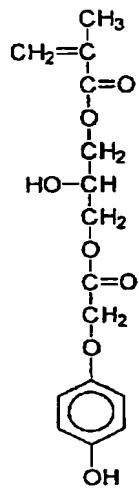
【0029】(実施例1) 4-(4-ヒドロキシフェノキシ)アセトキシソプロパノールメタクリレート単量体の合成

10 4-ヒドロキシフェニルアセト酸0.35モルをテトラヒドロフラン(THF)100gに入れ、完全に溶かして混ぜ合わせた後、p-トルエンスルホン酸0.35モルを溶かしたTHF100gを加え、その後、窒素雰囲気でグリシジルメタクリレート(重合防止剤として4-メトキシフェノール0.03モル含み)0.3モルを徐々に加えてから24時間反応させた。反応中、TLCで反応度を点検し、反応が完了すると、脱イオン水で洗浄し、有機溶媒層の反応物を抽出した後、MgSO<sub>4</sub>で有機溶媒内の水を除去し、減圧蒸留することにより、下記化学式(7)の単量体を得た。このときの収率は85～90%であった。

【0030】

【化13】

\*



(実施例2) 4-(4-ヒドロキシフェニル)ピルビンイソプロパノールメタクリレート単量体の合成

4-ヒドロキシフェニルピルビン酸0.35モルをテトラヒドロフラン(THF)100gに入れ、完全に溶かして混ぜ合わせた後、p-トルエンスルホン酸0.35モルを溶かしたTHF100gを加え、その後、窒素雰囲気でグリシジルメタクリレート(重合防止剤として4-メトキシフェノール0.03モル含み)0.3モル

を徐々に加えてから24時間反応させた。反応中、TLCで反応度を点検し、反応が完了すると、脱イオン水で洗浄し、有機溶媒層の反応物を抽出した後、MgSO<sub>4</sub>で有機溶媒内の水を除去し、減圧蒸留することにより、下記化学式(8)の単量体を得た。このときの収率は80～85%であった。

【0031】

【化14】

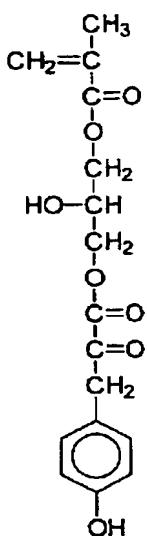
40

で有機溶媒内の水を除去し、減圧蒸留することにより、下記化学式(8)の単量体を得た。このときの収率は80～85%であった。

【0031】

【化14】

15



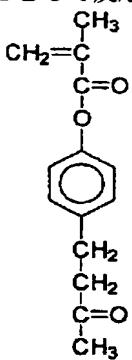
、1 N の硫酸水溶液で中和させた後、  
を行い、有機溶媒層の反応物を抽出  
有機溶媒内の水を除去することで、下  
単量体を得た。収率は 90 ~ 95 % で

[0032]

【化15】

### (実施例3) ビニール4-(2-ブタノン)ベンゾエート単量体の合成

トリエチルアミン 0.35 モルに 4-(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン 0.35 モルを入れ、完全に溶かして混ぜ合わせた後、窒素雰囲気でアクリロイルクロライド 0.33 モルを加え、徐々に反応させた。この際に、熱が発生するので、冷却させながら反応を 24 時間以上持続させた。反応中、TLC で反応度を点検し、\*



- ( 9 )

## (実施例4) ピニール4-(3-メトキシ)ベンゾエートアセトン単量体の合成

トリエチルアミン 0.35 モルに 4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルアセトン 0.35 g を入れ、完全に溶かして混ぜ合わせた後、窒素雰囲気でアクリロイルクロライド 0.33 モルを加え、徐々に反応させた。この際に、熱が発生するので、冷却させながら反応を 24 時間以上持続させた。反応中、TLC で反応度を点検し、反

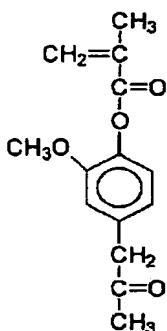
40

応が完了すると、 $1\text{ N}$ の硫酸水溶液で中和させた後、脱イオン水で洗浄を行い、有機溶媒層の反応物を抽出し、 $\text{MgSO}_4$ で有機溶媒内の水を除去することで、下記化学式(10)の単量体を得た。収率は90~95%であった。

[0033]

【化 1 6】

17

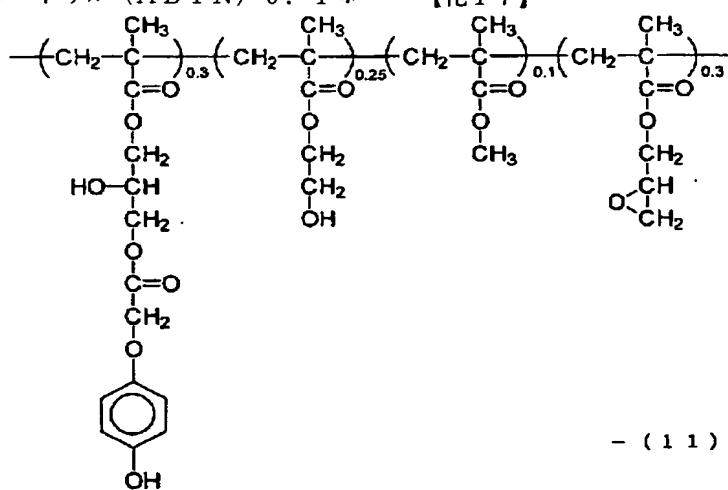


18

- (10)

(実施例5) ポリ [4-(4-ヒドロキシフェノキシ)アセトキシイソプロパノールメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート] 4元共重合体の合成  
4-(4-ヒドロキシフェノキシ)アセトキシイソプロパノールメタクリレート 0.3モル、ヒドロキシエチルアクリラート 0.25モル、メチルメタクリレート 0.1モル、グリシジルメタクリレート 0.3モルを 500 ml の円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意した THF 300 g を加え、よく混ぜ合わせた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (ABIN) 0.1 \* ~ 3.0 g を加え、その後、窒素雰囲気で、かつ 60 ℃ ~ 75 ℃ の温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶液に沈殿させ、その後、濾過し乾燥させることで、下記化学式 (11) に示すようなポリ [4-(4-ヒドロキシフェノキシ)アセトキシイソプロパノールメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート] 樹脂を得た。この際に、収率は 65 ~ 70 % であった。

20



【0034】

【化17】

- (11)

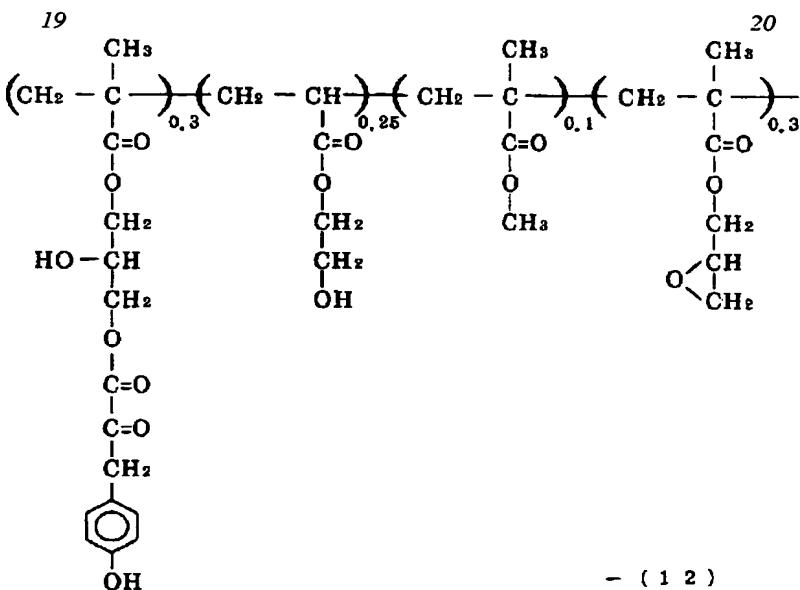
(実施例6) ポリ [4-(4-ヒドロキシフェニル)ピルビンイソプロパノールメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート] 4元共重合体の合成  
4-(4-ヒドロキシフェニル)ピルビンイソプロパノールメタクリレート 0.3モル、ヒドロキシエチルアクリラート 0.2モル、メチルメタクリレート 0.15モル、グリシジルメタクリレート 0.3モルを 500 ml の円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意した THF 300 g を加え、よく混ぜ合わせた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (ABIN) 0.1 ~

40

3.0 g を加え、その後、窒素雰囲気で、かつ 60 ℃ ~ 75 ℃ の温度で 5 ~ 20 時間反応させた。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶液に沈殿させ、その後、濾過し乾燥させることで、下記化学式 (12) に示すようなポリ [4-(4-ヒドロキシフェニル)ピルビンイソプロパノールメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート] 樹脂を得た。この際に、収率は 65 ~ 70 % であった。

【0035】

【化18】



(実施例7) ポリ [ビニール4-(2-ブタノン)ベンゾエート-ヒドロキシプロピルアクリラート-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート] 4元共重合体の合成

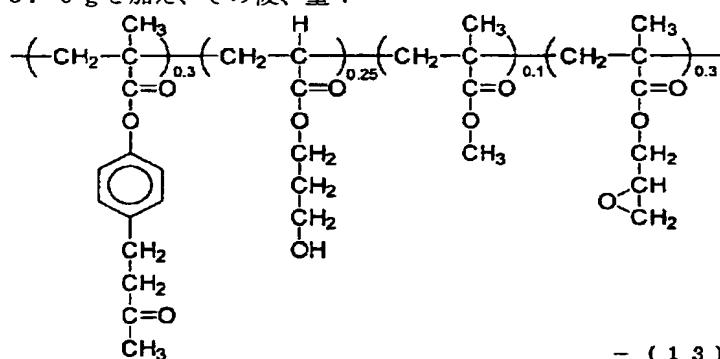
ビニール4-(2-ブタノン)ベンゾエート0.3モル、ヒドロキシプロピルアクリラート0.25モル、メチルメタクリレート0.1モル、グリシジルメタクリレート0.3モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したTHF 300gを加え、よく混ぜ合わせた後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(ABIN) 0.1~3.0gを加え、その後、窒\*

\*素霧囲気で、かつ60℃~75℃の温度で5~20時間反応させた。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル

20 又はノルマルヘキサン溶液に沈殿させ、その後、filtrationし乾燥させることで、下記化学式(13)に示すようなポリ[ビニール4-(2-ブタノン)ベンゾエート-ヒドロキシプロピルアクリラート-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート]樹脂を得た。この際に、収率は65~70%であった。

【0036】

【化19】



- (13)

(実施例8) ポリ [ビニール4-(3-メトキシ)ベンゾエートアセトン-ヒドロキシプロピルメタクリレート-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート] 4元共重合体の合成

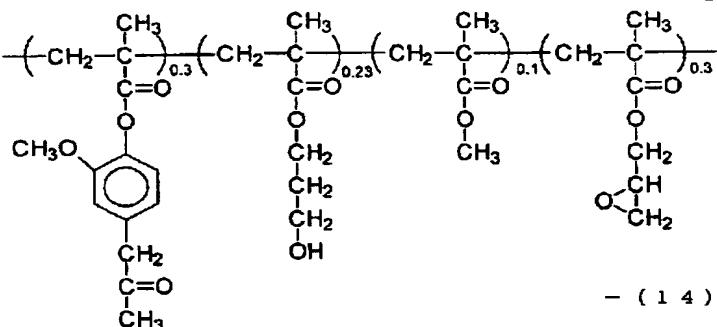
ビニール4-(3-メトキシ)ベンゾエートアセトン0.3モル、ヒドロキシプロピルメタクリレート0.23モル、メチルメタクリレート0.1モル、グリシジルメタクリレート0.3モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したTHF 300gを加え、よく混ぜ合わせた後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(ABIN) 0.1~3.0gを加え、

40 その後、窒素霧囲気で、かつ60℃~75℃の温度で5~20時間反応させた。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶液に沈殿させ、その後、filtrationし乾燥させることで、下記化学式(14)に示すようなポリ[ビニール4-(3-メトキシ)ベンゾエートアセトン-ヒドロキシプロピルアクリラート-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート]樹脂を得た。この際に、収率は65~70%であった。

【0037】

【化20】

21



22

- (14)

## (実施例9) 反射防止膜の製造

前記化学式(1)、(2)及び(3)を基本構造とする実施例5ないし8のような樹脂をプロピレングリコールメチルエチルアセテート(PGMEA)に溶かした溶液をウェーハに塗布し、100～300℃で10～1000秒間ハードベイクを行った。その後、感光膜を塗布し、微細パターン形成工程を行った。

## 【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による前記化学式(1)、(2)及び(3)を基本構造とする重合体は、吸光度の高いフェニル基を樹脂自体に含有しているばかりでなく、本発明による反射防止膜樹脂はハイドロカーボン系の全ての溶媒に対する溶解性に優れ、ハードベイク後にはどんな溶媒にも溶解されない耐溶解性を有するので、感光膜の塗布時、何らの問題も発生しない

だけでなく、パターンの形成時、アンダーカッティング及びフッティングが発生しない優れた効果を表す。

【0039】特に、架橋鎖の結合がC—O結合からなっているため、エッティング時、ArF感光膜に比べて優れたエッティング速度を有して、エッティング選択比が著しく向上する効果がある。

【0040】したがって、本発明による重合体を、半導体製造工程の超微細パターン形成工程における反射防止膜として使用することにより、半導体製造工程のリソグラフィー工程における下部膜層の反射を防止するだけでなく、光及びフォトレジスト自体の厚さ変化による定在波を除去して、1G、4G、16G DRAMの安定した超微細パターンを形成することができるので、製品の収率を増大することができる。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
H 01 L 21/027

F I テーマコード(参考)  
H 01 L 21/30 574

(72) 発明者 ミン ホ ジョン  
大韓民国 ギュンギ ド イチェオン シ  
ジェウンボ ドン スンキュン アパートメント 205-1102

(72) 発明者 キ ホ バイク  
大韓民国 ギュンギ ド イチェオン シ  
ジェウンボ ドン デエウ アパートメント 203-402

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-194799  
(43)Date of publication of application : 19.07.2001

---

(51)Int.Cl. G03F 7/11  
C08F220/10  
C09D 5/00  
C09D133/04  
C09D163/00  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 2000-389763 (71)Applicant : HYUNDAI ELECTRONICS IND CO LTD  
(22)Date of filing : 22.12.2000 (72)Inventor : HONG SUNG EUN  
JUNG MIN-HO  
BAIK KI HO

---

(30)Priority  
Priority number : 1999 9961342 Priority date : 23.12.1999 Priority country : KR

---

## (54) COMPOUND FOR ANTI-IRREGULAR-REFLECTION FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a compound for an anti-irregular-reflection film usable in the formation of an ultrafine pattern of 1G, 4G DRAM and capable of enhancing product yield and a method for producing the compound.

**SOLUTION:** The compound is designed in such a way that a phenyl group having high absorbance is contained so that the compound can absorb light of 193 nm wavelength when used for an antireflection film. In order to impart formability, airtightness and dissolution resistance to an organic antireflection film, a mechanism for crosslinking by the ring opening reaction of an epoxy structure in hard baking after coating is introduced. Since the resin of this invention for the antireflection film is excellent in solubility to any hydrocarbon solvent and has such dissolution resistance that it is not dissolved in any solvent after hard baking, any problem is not caused in coating with a photosensitive film and undercutting and footing are not caused in pattern formation.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

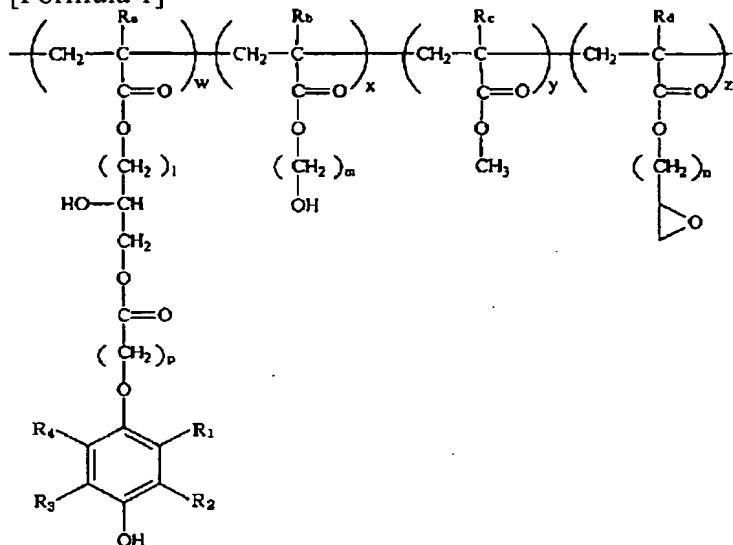
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The compound for scattered reflection prevention film which has the following structure.

## [Formula 1]

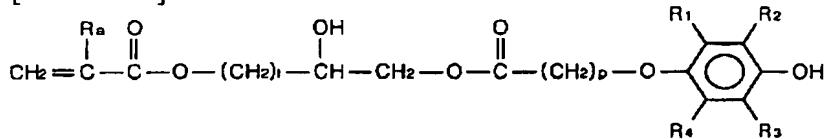


or [ that, as for Ra, Rb, Rc, and Rd, hydrogen or carbon numbers 1-5 are permuted in hydrogen or a methyl group here respectively, as for R1 thru/or R4 ] -- or -- or it is the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted -- alkoxy alkyl -- moreover, wx, y, and z show the mole fraction of 0.1-0.9, and l, m, n, and p show the integer of 1-3, respectively.

[Claim 2] Pori according to claim 1 where Ra, Rb, Rc, and Rd are methyl groups, respectively, l and m of l, n, and p are 2, respectively, and R1, R2, R3, and R4 are characterized by hydrogen and w:x:y:z being 0.3:0.25:0.1:0.3, respectively -- [4-(4-hydroxy phenoxy) acetoxy isopropanol methacrylate-hydroxyethyl methacrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate].

[Claim 3] How to carry out the polymerization reaction of the monomer which has the following structure, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, an alkyl acrylate system monomer, and the glycidyl acrylate system monomer with an initiator in a solvent, and to manufacture a compound according to claim 1 or 2.

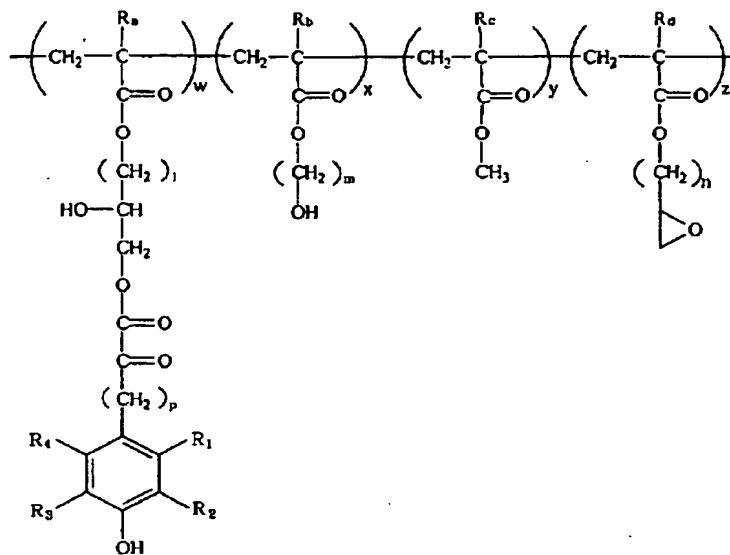
## [Formula 2]



or [ that, as for Ra, hydrogen or carbon numbers 1-5 are permuted in hydrogen or a methyl group here, respectively, as for R1 thru/or R4 ] -- or it is the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted, or p shows the integer of 1-3 for alkoxy alkyl, respectively.

[Claim 4] The compound for scattered reflection prevention film which has the following structure.

## [Formula 3]

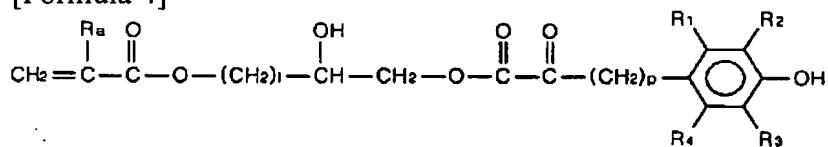


or [ that, as for Ra, Rb, Rc, and Rd, hydrogen or carbon numbers 1-5 are permuted in hydrogen or a methyl group here respectively, as for R1 thru/or R4 ] -- or -- or it is the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted -- alkoxy alkyl -- moreover, wx, y, and z show the mole fraction of 0.1-0.9, and l, m, n, and p show the integer of 1-3, respectively.

[Claim 5] Ra, Rc, and Rd are methyl groups, respectively, and Rb is hydrogen -- the Pori [4-(4-hydroxyphenyl) pill BINSHI isopropanol methacrylate-hydroxyethyl methacrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate according to claim 4 to which 1 and m of l, n, and p are 2, respectively, and R1, R2, R3, and R4 are characterized by hydrogen and w:x:y:z being 0.3:0.25:0.1:0.3, respectively --].

[Claim 6] How to carry out the polymerization reaction of the monomer which has the following structure, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, an alkyl acrylate system monomer, and the glycidyl acrylate system monomer with an initiator in a solvent, and to manufacture a compound according to claim 4 or 5.

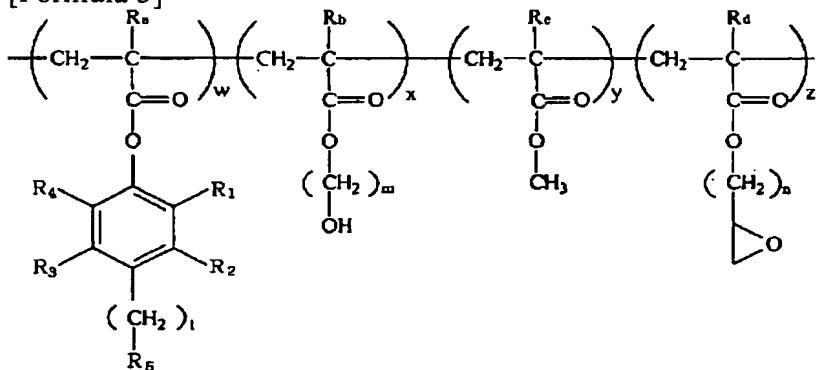
[Formula 4]



or [ that, as for Ra, hydrogen or carbon numbers 1-5 are permuted in hydrogen or a methyl group here, respectively, as for R1 thru/or R4 ] -- or it is the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted, or p shows the integer of 1-3 for alkoxy alkyl, respectively.

[Claim 7] The compound for scattered reflection prevention film which has the following structure.

[Formula 5]



Ra, Rb, Rc, and Rd here, respectively hydrogen or a methyl group Whether hydrogen or carbon numbers 1-5 are permuted R1 thru/or R4, respectively or [ whether it is the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted and ] As for R5, whether -H, -OH, -COCH3, or carbon numbers 1-4 are permuted alkoxy alkyl Or the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted, It is cycloalkyl, or wx, y, and z show the mole fraction of 0.1-0.9, and l, m, n, and p show the integer of 1-3 for alkoxy alkyl and cycloalkoxy alkyl,

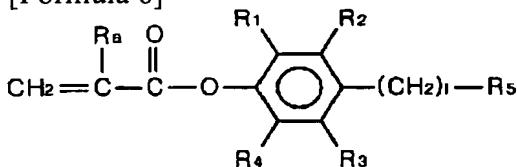
respectively.

[Claim 8] Ra, Rc, and Rd are methyl groups, respectively, and Rb is hydrogen -- Pori according to claim 7 where 3 and n of 2 and m is [ 1 ] 1, and R1, R2, R3, and R4 are characterized by -COCH3 and w:x:y:z of hydrogen and R5 being 0.3:0.25:0.1:0.3, respectively -- [vinyl 4-(2-butanone) benzoate-hydroxypropyl acrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate].

[Claim 9] Ra, Rb, Rc, and Rd -- respectively -- a methyl group -- it is -- 1 -- 1 and m -- 3 and n -- 1 -- it is -- R1, R2, and R3 -- respectively -- hydrogen and R4 - the Pori [vinyl 4-(3-methoxy) benzoate acetone-hydroxypropyl methacrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate according to claim 7 to which OCH3 and R5 are characterized by -COCH3 and w:x:y:z being 0.3:0.23:0.1:0.3 --].

[Claim 10] How to carry out the polymerization reaction of the monomer which has the following structure, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, an alkyl acrylate system monomer, and the glycidyl acrylate system monomer with an initiator in a solvent, and to manufacture the compound of claim 7 to claim 9 given in any 1 term.

[Formula 6]



As for Ra, R1 thru/or R4 hydrogen or a methyl group here, respectively Hydrogen, Whether carbon numbers 1-5 are permuted or [ or ] [ whether it is the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted and ] or [ that, as for R5, -H, -OH, -COCH3, or carbon numbers 1-4 are permuted in alkoxy alkyl ] -- or it is the straight chain which is not permuted or side-chain alkyl, and cycloalkyl, or 1 shows the integer of 1-3 for alkoxy alkyl and cycloalkoxy alkyl, respectively.

[Claim 11] It is the approach of ten claims 3 and 6 characterized by using what chosen from the group who consists of 2 and 2-azobisisobutyronitril (azobisisobutironitoriru), acetyl peroxide, lauryl peroxide, and t-butyl peroxide as said initiator, and given in any 1 term.

[Claim 12] It is the approach of ten claims 3 and 6 characterized by using what chosen from the group who consists of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, and dioxane as said solvent, and given in any 1 term.

[Claim 13] It is the approach of ten claims 3 and 6 characterized by performing said polymerization reaction at the temperature of 50 degrees C - 80 degrees C, and given in any 1 term.

[Claim 14] The mole ratio of each monomer is the approach of ten claims 3 and 6 characterized by being 0.1-0.9, and given in any 1 term, respectively.

[Claim 15] The formation approach of the antireflection film which applies to a wafer claims 1, 2, 4, 5, 7, and 8 and the solution made to dissolve the compound of nine given in any 1 term in an organic solvent, and is characterized by coming to contain the phase which carries out postbake.

[Claim 16] It is the approach according to claim 15 characterized by using what chosen from the group who consists of ethyl 3-ethoxy propionate, methyl 3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate as said organic solvent.

[Claim 17] The amount of said organic solvent is claims 1, 2, 4, 5, 7, and 8 and an approach according to claim 15 characterized by being 200 - 5000% of the weight of the amount of the compound of nine given in any 1 term.

[Claim 18] Said postbake is an approach according to claim 15 characterized by carrying out for 10 - 1000 seconds at the temperature of 100-300 degrees C.

[Claim 19] Claims 1, 2, 4, 5, 7, and 8 and the constituent for antireflection films used for the production process of the semiconductor device characterized by coming to contain one of the compounds of nine given in any 1 term.

[Claim 20] The semiconductor device characterized by coming to contain the antireflection film containing the constituent for antireflection films of claim 19.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention is a thing about the polymer which can be used as scattered reflection prevention film, and its manufacture approach in the production process of a semiconductor device. In more detail It overly sets at a detailed pattern formation process. the photoresist for lithography using 193nmArF laser is used among the production process of a semiconductor device -- Reflection of a lower membrane layer is prevented and it is related with the organic scattered reflection prevention polymer which can overly be used at the time of formation of detailed Bataan and its manufacture approach of 1G and 4G DRAM about the organic substance for acid resisting from which the standing wave by thickness change of ArF light and the photoresist itself can be removed. Moreover, this invention relates to the scattered reflection prevention constituent containing such an organic scattered reflection prevention polymer, the antireflection film using this, and its manufacture approach.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Fluctuation of CD (Critical Dimension) by the diffracted light and the reflected light from the standing wave (standing wave) according overly in a detailed pattern formation process to fluctuation of the optical property of the lower membrane layer on a wafer and the thickness of a film, reflective notching (reflective notching), and the lower film in a semi-conductor production process takes place impossibly. Therefore, light absorption introduces a good organic substance membrane layer by the wavelength range of the light used as a source of exposure, there is a proposal that I will make it prevent reflection by the lower membrane layer, and this film is an antireflection film.

[0003] Such an antireflection film is roughly classified into an inorganic system antireflection film and an organic system antireflection film according to the class of matter used. Moreover, it is divided into an absorbent-system antireflection film and an interference system antireflection film by the acid-resisting mechanism. At the detailed pattern formation process using I line (I-line) with a wavelength of 365nm, the inorganic system antireflection film is mainly used, as an absorbent-system antireflection film, TiN and amorphism form carbon (Amorphous C) are used, and SiON is mainly used as an interference system antireflection film.

[0004] At a detailed pattern formation process, although SiON using KrF light which is mainly an inorganic system antireflection film has been used, an organic system compound has overly also come to be used for an antireflection film recently. For example, also in formation of a detailed pattern, it is overly recognized that the thing for which ArF light is used and for which an organic antireflection film is used is effective. Considering the knowledge acquired by current, it is desirable to equip the organic antireflection film with the following basic conditions.

[0005] (1) There must not be no phenomenon which a solvent dissolves and a photoresist can peel off at the time of application of a process. For that, it must be designed so that the shaping film can make the structure of cross linkage, and a chemical must not be generated as a by-product in this case.

[0006] (2) There must not be no in-and-out of chemicals, such as an acid from an antireflection film or an amine. It is because there is an inclination which induces a footing (footing) phenomenon while undercutting (undercutting) occurs in the lower part of a pattern and bases, such as an amine, shift temporarily when an acid shifts from an antireflection film (migration).

[0007] (3) Although the antireflection film must have a quick etch rate relatively compared with a upside film, this is because an etching process smooth as a mask can be performed for a film at the time of etching.

[0008] (4) Therefore, an antireflection film must fully be able to demonstrate the function as an antireflection film by the thinnest possible thickness.

[0009] The actual condition is that the antireflection film which uses ArF light and which may be satisfied is not overly developed in a detailed pattern formation process on the other hand. In the case of the inorganic system antireflection film, the matter which can control a 193nm [ which is the light source ] interference phenomenon is not yet announced, but the efforts which are going to use an organic system antireflection film continue recently.

[0010] Therefore, in all films, in order to prevent the standing wave generated at the time of exposure and to remove the effect of the rear-face diffraction and the reflected light from a lower layer, use of the quality of organic scattered reflection preventer with the high absorbance to specific wavelength is indispensable, and development of such matter has been the technical problem which requires urgency.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is among the production process of a semiconductor device overly to offer the new organic compound using 193nmArF light which can be used as an antireflection film, and its manufacture approach in a detailed pattern formation process while satisfying all the conditions that it should have as said antireflection film.

[0012] Other purposes of this invention are to offer the scattered reflection prevention constituent containing such a compound for scattered reflection prevention film, and its manufacture approach.

[0013] The purpose of further others of this invention is to offer the scattered reflection prevention film formed using such a scattered reflection prevention constituent, and its formation approach.

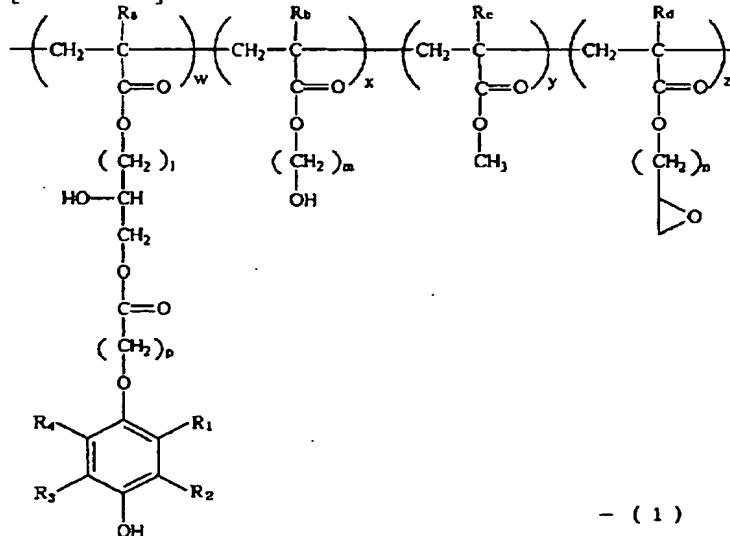
[0014]

[Means for Solving the Problem] In all films, only when use of the quality of scattered reflection preventer for removing interference of the light by the rear-face diffraction and reflection from the standing wave and reflective notching, and the lower film which are generated at the time of exposure is indispensable and the quality of scattered reflection preventer of the absorbance to specific wavelength is surely high, it can be used as an antireflection film. In this invention, in order to design so that a phenyl group with a high absorbance may be contained in a polymer and to give a moldability, airtightness, solubility-proof, etc. to the organic antireflection film so that light with a wavelength of 193nm can be absorbed, the mechanism made to construct a bridge by the ring opening reaction of the epoxy structure in resin was introduced so that crosslinking reaction might occur after coating at the time of postbake. Especially, to all the solvents of a hydrocarbon system, the antireflection-film resin of this invention is excellent in solubility, and, moreover, has after postbake the solubility-proof which is not dissolved in any solvents. Therefore, since it had the etch rate which it not only does not generate any problem, either, but was excellent [ at the time of pattern formation, ] at the time of spreading of a film compared with the ArF film at the time of etching when undercutting and a footing did not occur but especially association of a bridge formation chain consisted of C-O association, etch selectivity improved remarkably.

[0015] The basic type of the resin used as an organic antireflection film of this invention is the following chemical formula (1), a chemical formula (2), and a chemical formula (3).

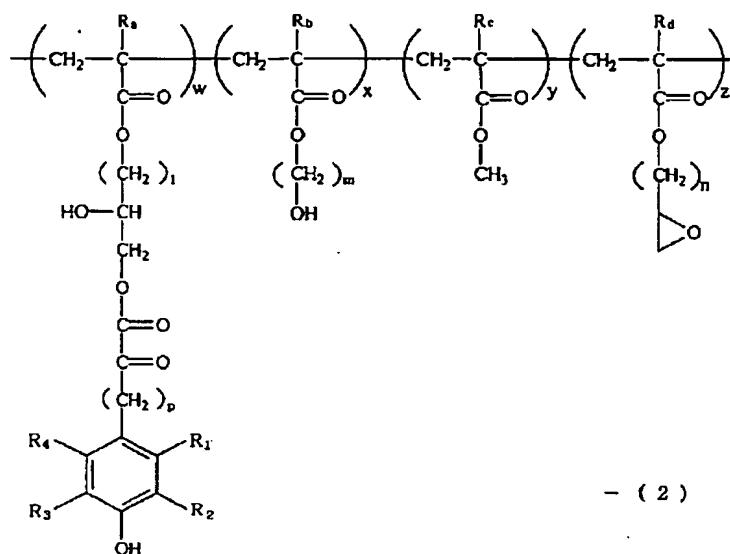
[0016]

[Formula 7]

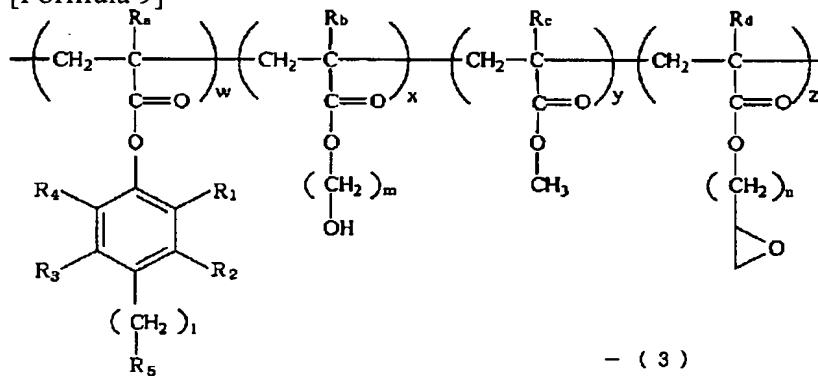


- ( 1 )

[Formula 8]



[Formula 9]



In said formula Ra, Rb, Rc, and Rd, respectively hydrogen or a methyl group Whether hydrogen or carbon numbers 1-5 are permuted R1 thru/or R4, respectively or [ whether it is the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted and ] As for R5, whether -H, -OH, -COCH<sub>3</sub>, or carbon numbers 1-4 are permuted alkoxy alkyl Or the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted, It is cycloalkyl, or wx, y, and z show the mole fraction of 0.1-0.9, and l, m, n, and p show the integer of 1-3 for alkoxy alkyl and cycloalkoxy alkyl, respectively.

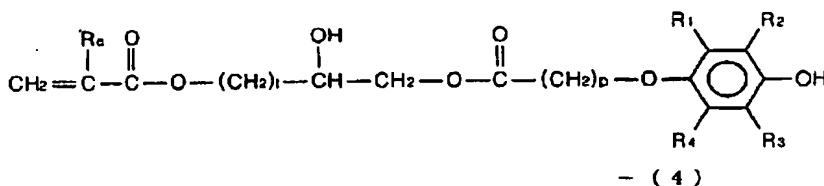
[0017] The polymer of said chemical formula (1) by this invention can be manufactured by carrying out the polymerization reaction of the 4-(4-hydroxy phenoxy) acetoxy alcoholic acrylic monomer which has the structure of the following chemical formula (4), a hydroxyalkyl acrylate system monomer, an alkyl acrylate system monomer, and the glycidyl acrylate system monomer with an initiator in a solvent, and each monomer has the mole fraction of 0.1-0.9 in this case.

[0018] Moreover, the polymer of said chemical formula (2) can be manufactured by carrying out a polymerization reaction in a solvent with 4-(4-hydroxyphenyl) pyruvic alcohol acrylate system monomer which has the structure of the following chemical formula (5), a hydroxyalkyl acrylate system monomer, an alkyl acrylate system monomer, and a glycidyl acrylate system monomer initiator, and each monomer has 0.1 - 0.9 mole fraction in this case.

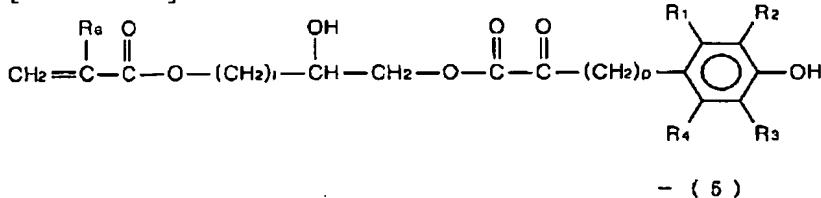
[0019] Moreover, the polymer of the aforementioned chemical formula (3) can be manufactured by carrying out a polymerization reaction in a solvent with the vinyl 4-benzoate ketone system monomer of the following chemical formula (6), a hydroxyalkyl acrylate system monomer, an alkyl acrylate system monomer, and a glycidyl acrylate system monomer initiator, and each monomer has 0.1 - 0.9 mole fraction in this case.

[0020]

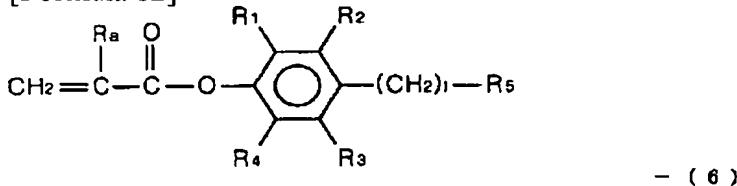
[Formula 10]



[Formula 11]



[Formula 12]



In said chemical formula (4) thru/or (6) Ra hydrogen or a methyl group Whether hydrogen or carbon numbers 1-5 are permuted R1 thru/or R4, respectively or [ whether it is the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted and ] or [ that, as for R5, -H, -OH, -COCH<sub>3</sub>, or carbon numbers 1-4 are permuted in alkoxy alkyl ] -- or it is the straight chain which is not permuted or side-chain alkyl, and cycloalkyl, or l and p show the integer of 1-3 for alkoxy alkyl and cycloalkoxy alkyl, respectively.

[0021] As an initiator used in order to manufacture the polymer of said chemical formulas 1, 2, and 3 by this invention A general radical initiator can be used. Preferably 2 and 2-azobisisobutyronitrile (azobisisobutironitoriru), acetyl peroxide, What was chosen from the group who consists of lauryl peroxide and t-butyl peroxide can be used. As a solvent of polymer reaction time. A common organic solvent can be used and what was preferably chosen from the group who consists of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, or dioxane can be used.

[0022] As for the temperature of a polymerization reaction, in the manufacture approach of the polymer of said chemical formula (1) by this invention, (2), and (3), it is desirable to make it 50-80 degrees C.

[0023] Moreover, this invention offers the approach of dissolving the polymer of said chemical formula (1), (2), or (3) in an organic solvent, and manufacturing the constituent for antireflection films. In this case, as an organic solvent, the usual organic solvent can be used and ethyl 3-ethoxy propionate, methyl 3-methoxy propionate, a cyclohexanone, propylene glycol methyl ether acetate, etc. can be used preferably. Here, as for the amount of a solvent, it is desirable to carry out to 200 - 5000% of the weight.

[0024] Moreover, this invention applies to a wafer the solution made to dissolve any one compound of said chemical formula (1), (2), and the (3) in an organic solvent, and offers the formation approach of the antireflection film which comes to contain the phase which carries out postbake. It is desirable to use what was chosen from the group who can use the usual organic solvent and consists of ethyl 3-ethoxy propionate, methyl 3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate especially as an organic solvent used at this time, and, as for the amount of an organic solvent, it is desirable to carry out to 200 - 5000% of the weight of the used antireflection film resin.

[0025] Moreover, postbake is desirable, carrying out for 10 - 1000 seconds at the temperature of 100-300 degrees C makes antireflection film resin construct a bridge by postbake, and it forms it.

[0026] Moreover, it was checked that the polymer of the chemical formula (1) manufactured by said approach, (2), or (3) expresses the engine performance which uses 193nmArF and 157nmF(s)2 laser and which was overly excellent also as an organic antireflection film of a detailed pattern formation process.

[0027] Moreover, the constituent for antireflection films characterized by this invention coming to contain any one of the compounds which has said chemical formula (1) thru/or the structure of (3) is offered, and the semiconductor device containing the antireflection film manufactured using said constituent for antireflection films is offered.

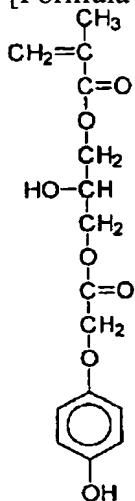
[0028]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, based on the desirable example of this invention, this invention is explained more concretely. However, the following example is for not limiting the right range of this invention and merely illustrating.

[0029] (Example 1) 0.35 mols of synthetic 4-hydroxyphenyl aceto acids of 4-(4-hydroxy phenoxy) acetoxy isopropanol methacrylate monomer are put into tetrahydrofuran (THF) 100g, and after adding THF 100g which melted 0.35 mols of p-toluenesulfonic acid and adding gradually 0.3 mols (0.03 mol implication of 4-methoxyphenol as a polymerization inhibitor) of glycidyl methacrylate by nitrogen-gas-atmosphere mind after that, it was made to react for 24 hours, after melting completely and mixing. When reactivity was checked by TLC during the reaction and the reaction was completed, after washing by deionized water and extracting the reactant of an organic solvent layer, the monomer of the following chemical formula (7) was obtained by removing and carrying out vacuum distillation of the water in an organic solvent by MgSO<sub>4</sub>. The yield at this time was 85 - 90%.

[0030]

[Formula 13]

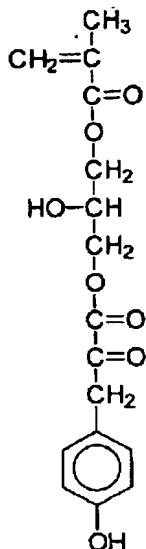


- ( 7 )

(Example 2) 0.35 mols of synthetic 4-hydroxy phenylpyruvates of 4-(4-hydroxyphenyl) pill bottle isopropanol methacrylate monomer are put into tetrahydrofuran (THF) 100g, and after adding THF 100g which melted 0.35 mols of p-toluenesulfonic acid and adding gradually 0.3 mols (0.03 mol implication of 4-methoxyphenol as a polymerization inhibitor) of glycidyl methacrylate by nitrogen-gas-atmosphere mind after that, it was made to react for 24 hours, after melting completely and mixing. When reactivity was checked by TLC during the reaction and the reaction was completed, after washing by deionized water and extracting the reactant of an organic solvent layer, the monomer of the following chemical formula (8) was obtained by removing and carrying out vacuum distillation of the water in an organic solvent by MgSO<sub>4</sub>. The yield at this time was 80 - 85%.

[0031]

[Formula 14]

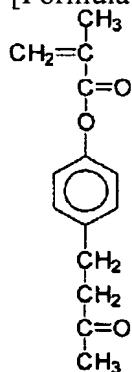


- ( 8 )

(Example 3) It is 4 in 0.35 mols of synthetic triethylamines of a vinyl 4-(2-butanone) benzoate monomer. - (4-hydroxyphenyl)- 0.35 mols of 2-butanone are put in, and after melting completely and mixing, 0.33 mols of acryloyl chloride were added and it was made to react gradually by nitrogen-gas-atmosphere mind. In this case, the reaction was made to maintain for 24 hours or more, since heat occurs, making it cool. When reactivity was checked by TLC during the reaction and the reaction was completed, after making a 1-N sulfuric-acid water solution neutralize, it washed by deionized water, the reactant of an organic solvent layer was extracted, and the monomer of the following chemical formula (9) was obtained by removing the water in an organic solvent by MgSO<sub>4</sub>. Yield was 90 - 95%.

[0032]

[Formula 15]

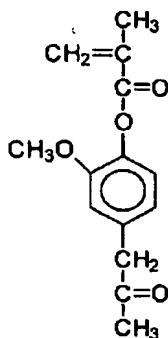


- ( 9 )

(Example 4) 4-hydroxy-3-methoxyphenyl acetone 0.35g is put into 0.35 mols of synthetic triethylamines of a vinyl 4-(3-methoxy) benzoate acetone monomer, and after melting completely and mixing, 0.33 mols of acryloyl chloride were added and it was made to react gradually by nitrogen-gas-atmosphere mind. In this case, the reaction was made to maintain for 24 hours or more, since heat occurs, making it cool. When reactivity was checked by TLC during the reaction and the reaction was completed, after making a 1-N sulfuric-acid water solution neutralize, it washed by deionized water, the reactant of an organic solvent layer was extracted, and the monomer of the following chemical formula (10) was obtained by removing the water in an organic solvent by MgSO<sub>4</sub>. Yield was 90 - 95%.

[0033]

[Formula 16]

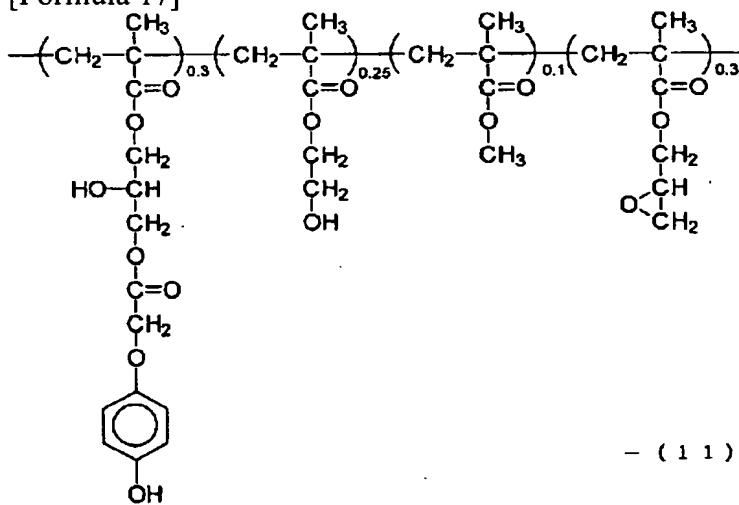


- ( 1 0 )

Pori [4- (Example 5) Synthetic 4-(4-hydroxy phenoxy) acetoxy isopropanol methacrylate 0.3 MO of an acetoxy isopropanol methacrylate-hydroxyethyl methacrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate] 4 yuan copolymer (4-hydroxy phenoxy) Putting RU, 0.25 mols of hydroxyethyl acrylates, 0.1 mols of methyl methacrylate, and 0.3 mols of glycidyl methacrylate into a 500ml circular flask, and agitating it After adding THF 300g prepared beforehand and often mixing, 2,2'-azobis isobutyronitrile (ABIN) 0.1-3.0g is added, and it is nitrogen-gas-atmosphere mind, and was made to react at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C after that for 5 to 20 hours. Pori [4-(4-hydroxy phenoxy) acetoxy isopropanol methacrylate-hydroxyethyl methacrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate] resin as ethyl ether or a normal hexane solution is settled and shows this solution in the following chemical formula (11) according to filtering after that and making it dry was obtained after completion of a reaction. In this case, yield was 65 - 70%.

[0034]

[Formula 17]

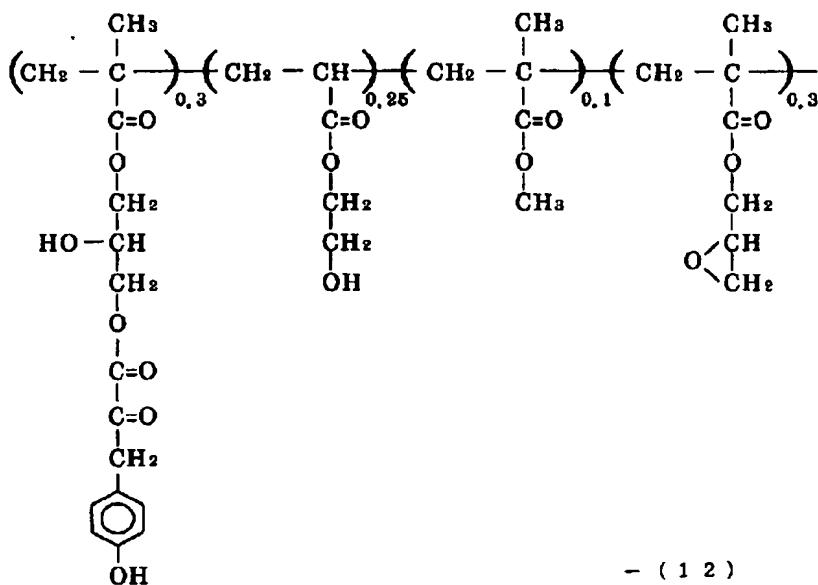


- ( 1 1 )

Pori [4- (Example 6) 0.3 mols of synthetic 4-(4-hydroxyphenyl) pill bottle isopropanol methacrylate of a pill bottle isopropanol methacrylate-hydroxyethyl methacrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate] 4 yuan copolymer, HIDO (4-hydroxyphenyl) Putting 0.2 mols of ROKISHI ethyl acrylate, 0.15 mols of methyl methacrylate, and 0.3 mols of glycidyl methacrylate into a 500ml circular flask, and agitating it After adding THF 300g prepared beforehand and often mixing, 2,2'-azobis isobutyronitrile (ABIN) 0.1-3.0g is added, and it is nitrogen-gas-atmosphere mind, and was made to react at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C after that for 5 to 20 hours. Pori [4-(4-hydroxyphenyl) pill bottle isopropanol methacrylate-hydroxyethyl methacrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate] resin as ethyl ether or a normal hexane solution is settled and shows this solution in the following chemical formula (12) according to filtering after that and making it dry was obtained after completion of a reaction. In this case, yield was 65 - 70%.

[0035]

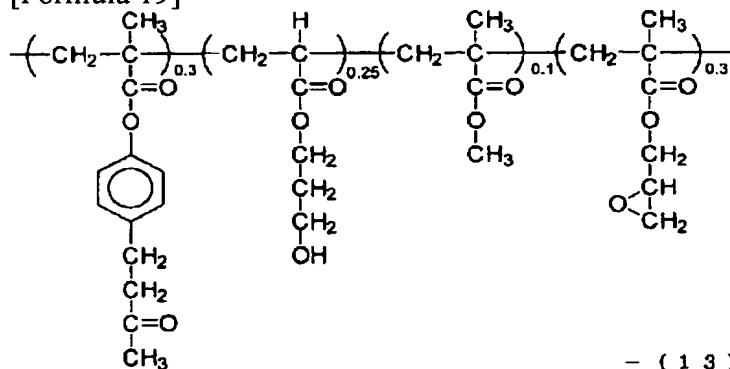
[Formula 18]



0.3 mols of synthetic vinyl 4-(2-butanone) benzoate of a Pori [vinyl 4-(2-butanone) benzoate-hydroxypropyl acrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate] 4 yuan copolymer, (Example 7) Putting 0.25 mols of hydroxypropyl acrylates, 0.1 mols of methyl methacrylate, and 0.3 mols of glycidyl methacrylate into a 500ml circular flask, and agitating it After adding THF 300g prepared beforehand and often mixing, 2,2'-azobis isobutyronitrile (ABIN) 0.1-3.0g is added, and it is nitrogen-gas-atmosphere mind, and was made to react at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C after that for 5 to 20 hours. Pori [vinyl 4-(2-butanone) benzoate-hydroxypropyl acrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate] resin as ethyl ether or a normal hexane solution is settled and shows this solution in the following chemical formula (13) according to filtering after that and making it dry was obtained after completion of a reaction. In this case, yield was 65 - 70%.

[0036]

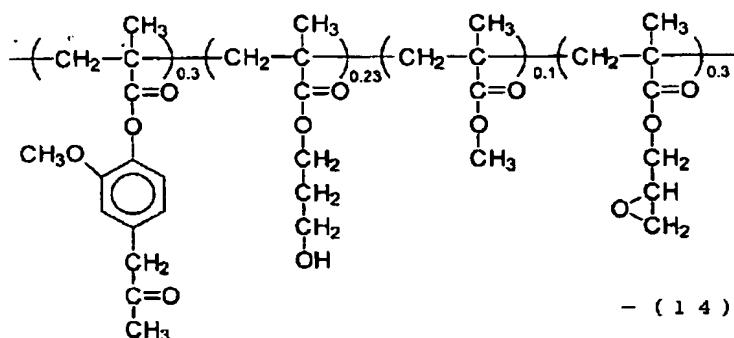
[Formula 19]



0.3 mols of synthetic vinyl 4-(3-methoxy) benzoate acetones of a Pori [vinyl 4-(3-methoxy) benzoate acetone-hydroxypropyl methacrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate] 4 yuan copolymer, (Example 8) Putting 0.23 mols of hydroxypropyl methacrylate, 0.1 mols of methyl methacrylate, and 0.3 mols of glycidyl methacrylate into a 500ml circular flask, and agitating it After adding THF 300g prepared beforehand and often mixing, 2,2'-azobis isobutyronitrile (ABIN) 0.1-3.0g is added, and it is nitrogen-gas-atmosphere mind, and was made to react at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C after that for 5 to 20 hours. Pori [vinyl 4-(3-methoxy) benzoate acetone-hydroxypropyl acrylate-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate] resin as ethyl ether or a normal hexane solution is settled and shows this solution in the following chemical formula (14) according to filtering after that and making it dry was obtained after completion of a reaction. In this case, yield was 65 - 70%.

[0037]

[Formula 20]



(Example 9) The solution which melted the example 5 which makes basic structure the manufacture aforementioned chemical formula (1) of an antireflection film, (2), and (3) thru/or resin like 8 in propylene glycol methylethyl acetate (PGMEA) was applied to the wafer, and postbake was performed for 10 - 1000 seconds at 100-300 degrees C. Then, the film was applied and the detailed pattern formation process was performed.

[0038]

[Effect of the Invention] As explained above, the polymer which makes basic structure said chemical formula (1) by this invention, (2), and (3) It not only contains the phenyl group with a high absorbance to resin itself, but the antireflection-film resin by this invention is excellent in the solubility over all the solvents of a hydrocarbon system. Since it has after postbake the solubility-proof which is not dissolved in any solvents, it not only does not generate any problem, either, but it expresses the outstanding effectiveness which undercutting and a footing do not generate at the time of formation of a pattern at the time of spreading of a film.

[0039] Since association of a bridge formation chain consists of C-O association especially, at the time of etching, it has the etch rate which was excellent compared with the ArF film, and is effective in etch selectivity improving remarkably.

[0040] Therefore, by overly using the polymer by this invention as an antireflection film in a detailed pattern formation process of a semi-conductor production process, it removes the standing wave by thickness change of light and the photoresist itself, and it not only prevents reflection of the lower membrane layer in the lithography process of a semi-conductor production process, but since a detailed pattern can overly be formed, the stable thing which are 1G, 4G, and 16G DRAM and to increase can do yield of a product.

[Translation done.]